

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平 9 - 5 0 8 9 3 6

(43) 公表日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 59/00  
59/40

識別記号

NGY  
NHX  
NJM

庁内整理番号

8016-4 J  
8016-4 J  
8016-4 J

F I

C 0 8 G 59/00 NGY  
59/40 NHX  
NJM

審査請求 未請求 予備審査請求 有

(全 5 2 頁)

(21) 出願番号 特願平7-521389  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)2月8日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)8月15日  
(86) 国際出願番号 PCT/US95/01791  
(87) 国際公開番号 W095/22079  
(87) 国際公開日 平成7年(1995)8月17日  
(31) 優先権主張番号 08/196,355  
(32) 優先日 1994年2月15日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, JP, K R, MX

(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー  
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミド  
ランド, アボット ロード, ダウ センタ  
ー 2030  
(72) 発明者 アールズ, ジミー・ディー  
アメリカ合衆国テキサス州77566, レイク  
・ジャクソン, パンヤン 209  
(72) 発明者 ヘフナー, ロバート・イー, ジュニア  
アメリカ合衆国テキサス州77566, レイク  
・ジャクソン, ウェッジウッド 109  
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソジェニックな部分を含有するエポキシ樹脂および硬化剤の硬化調節触媒される混合物ならびにそれよりのB-段階硬化生成物

(57) 【要約】

(A) 1 種以上のエポキシ樹脂、(B) 1 種以上の硬化剤および (C) 1 種以上の硬化調節触媒を含有する硬化可能な組成物であり、成分 (A) もしくは (B) の少なくとも1つまたは両成分 (A) および (B) がメソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物が製造される。これら硬化可能な組成物は、より高温での処理と性質の改良とを可能とする。これらは、塗料、注型品、電気もしくはラミネートまたは複合体等の製造に有効である。

## 【特許請求の範囲】

1. (A) 1分子当たり平均1個より多いビスナルなエポキシド基を有する少なくとも1種のエポキシ樹脂；

(B) 前記エポキシ樹脂に対する少なくとも1種の硬化剤；および、

(C) 少なくとも1種の硬化調節触媒を含む硬化可能な組成物において、成分(A)または(B)の少なくとも1つが少なくとも1つのメソジェニックな部分を含有することを特徴とする硬化可能な組成物。

2. 成分(C)が、オニウムまたはアミン化合物を弱い求核性のアニオンを有する酸と合わせることによって製造される硬化調節触媒である、請求の範囲第1項に記載の硬化可能な組成物。

3. 成分(C)が、エチル(トリトリール)ホスホニウムテトラハロボレート、エチル(トリトリール)アンモニウムテトラハロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラハロボレート、ベンジルトリメチルアンモニウムテトラハロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラハロボレート、トリエチルアミン・テトラハロホウ酸錯体、トリブチルアミン・テトラハロホウ酸錯体、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノエタン・テトラハロホウ酸錯体またはこれらのいずれかの組み合わせである、請求の範囲第2項に記載の硬化可能な組成物。

4. 場合によっては、(a)電場の印加、(b)磁場の印加、(c)延伸または剪断力、または、(d)これらのいずれかの組み合わせに賦された、請求の範囲第1項、第2項または第3項のいずれか1項に記載の硬化可能な組成物をB段階することにより生ずる生成物。

5. 硬化前もしくは硬化の間または硬化の前および間に、場合によっては、(a)電場の印加、(b)磁場の印加、(c)延伸または剪断力、または、(d)これらのいずれかの組み合わせに賦された、請求の範囲第1項、第2項または第3項のいずれか1項に記載の硬化可能な組成物を硬化させることによって生ずる生成物。

6. B段階および／または硬化の前もしくはB段階および／または硬化の間またはB段階および／または硬化の前および間に、場合によっては、(a)電場の

印加、(b) 磁場の印加、(c) 延伸または剪断力、または、(d) これらのいずれかの組み合わせに賦された、請求の範囲第 4 項に記載の B 段階生成物を硬化させることによって生ずる生成物。

7. 請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項のいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物に含浸された 1 層以上の支持材料を含むラミネート。

8. 請求の範囲第 4 項の B 段階生成物を含浸させた 1 層以上の支持材料を含むラミネート。

9. 支持材料が、ガラス物質またはグラファイト物質である、請求の範囲第 7 項または第 8 項のいずれか 1 項に記載のラミネート。

## 【発明の詳細な説明】

メソジェニックな部分を含有するエポキシ樹脂および硬化剤の

硬化調節触媒される混合物ならびにそれよりの B ー段階硬化生成物

本発明は、その 1 種以上がメソジェニックな部分 (mesogenic moieties) を含有する少なくとも 1 種のエポキシ樹脂およびそのための少なくとも 1 種の硬化剤と、そのための少なくとも 1 種の硬化調節触媒との硬化可能な (熱硬化可能な) 混合物、および、それより製造される硬化された (熱硬化された) 組成物に関する。

エポキシ樹脂は、多くの用途において効果が認められている硬化可能な組成物の類として十分に確立されている。エポキシ樹脂の硬化は、広範な種類の硬化剤、例えば、第 1 級および第 2 級脂肪族、脂環式および芳香族ポリアミン類；ジカルボン酸およびその無水物；芳香族ヒドロキシル含有化合物；イミダゾール類；グアニジン類；尿素ーアルデヒド樹脂およびそのアルコキシ化された誘導体；メラミンーアルデヒド樹脂およびそのアルコキシ化された誘導体；アミドアミン類；エポキシ樹脂付加体；および、これらの種々の組み合わせによって行われる。前記硬化剤に加えて、1 種以上の触媒、例えば、第 4 級アンモニウムまたはホスホニウム塩が硬化速度を加速するとともに硬化を確実に完了するために添加されることが多い。触媒を使用してエポキシ樹脂を硬化剤で硬化させる際には、従来の非メソジェニックな硬化可能な組成物と比較して、メソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物の硬化法に対して、メソジェニックな部分が存在する結果として、直接、多くのファクタが重要であり、相互に関係している。これらファクタとしては、触媒の存在で最もメソジェニックなエポキシ樹脂またはメソジェニックな硬化剤を熔融または溶解するために必要とされる比較的高い処理温度、および、使用される硬化時間および温度分布下での所望される形態学の発現および保持が挙げられる。かくして、その一方または双方がメソジェニックな部分を含有するエポキシ樹脂および硬化剤の硬化可能な混合物を、その硬化可能な混合物の熔融処理に必要とされる条件下、触媒の存在で、硬化させる試みは、触媒の硬化促進効果により、マトリックスの早期架橋を生ずる。この早期架橋の結果、粘度がより高くなり、硬化された状態で達成される形態学のタイプを制御する

こ

とができず、液晶形態学の発現が不十分となり、続いて、硬化された生成物の機械的性質に悪影響を及ぼす。

本発明は、少なくとも1種のエポキシ樹脂およびそのための少なくとも1種の硬化剤、ならびに、そのための少なくとも1種の硬化調節触媒を含み、少なくとも1種のエポキシ樹脂または少なくとも1種の硬化剤が少なくとも1つのメソジェニックな部分(mesogenic moiety)を含有する、新規な硬化可能な混合物を提供する。

メソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物において、硬化調節可能な触媒の使用は、メソジェニックなエポキシ樹脂および／またはメソジェニックな硬化剤を溶融または溶解するために使用される処理温度をより高くすることを許し、粘度を低下させ、形態学および性質にわたってより大きい調節もまた達成されることが見いだされた。かくして、本発明のメソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物に対して、触媒活性化する前の高温での架橋レベルを低下させ、硬化調節触媒の使用を通して、処理性が改良される。また、メソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物に対して破壊靱性が達成され、硬化調節触媒は、非メソジェニックな部分を含有する硬化可能な組成物に対して得られるものよりも予想だにし得なかった程より高いことが見いだされた。

本発明の1つの態様においては、

(A) 1分子当たり平均1個より多いビシナルエポキシド基を有する少なくとも1種のエポキシ樹脂；

(B) 前記エポキシ樹脂に対する少なくとも1種の硬化剤；および、

(C) 少なくとも1種の硬化調節触媒を含み、

成分(A)または(B)の少なくとも1方が、少なくとも1つのメソジェニックな部分を含有する、硬化可能な組成物に係る。

本発明のさらなる態様は、前記硬化可能な組成物をB段階（一部硬化）させることによって得られる生成物に係る。

本発明のさらなる態様は、前記硬化可能な組成物が、(i) 硬化もしくは処理

する前、(i i) 硬化もしくは処理する間、または、(i i i) 硬化もしくは処理する前および間に、(a) 電場の印加、(b) 磁場の印加、(c) 延伸または剪断力、または、(d) これらのいずれかの組み合わせに賦された、前記硬化可能な組成物より得られる生成物に係る。

本発明のなおさらなる態様は、前述の硬化可能な組成物を硬化させることによる、硬化された生成物、例えば、塗料類、ラミネート類、複合体類、接着剤類、注型品類、封入品類、成形品等に係る。

本発明の組成物および生成物は、列挙した成分のみからなるか、もしくは、本質的に列挙した成分よりなるか、または、列挙した成分を含むことができる。

本明細書で開示する本発明は、本明細書で特に開示しないかまたは列挙しない成分が存在しなくとも適当に実施することができる。

#### 定義

“硬化調節”という用語は、エポキシ樹脂、硬化剤および硬化調節触媒の硬化可能なブレンドが、触媒が非硬化遅延性である以外は同様の硬化可能な組成物の粘度の 75% 以下を有する 120℃における 15 分後の粘度を有することを意味する。

本明細書で使用する“ハイドロカルビル”という用語は、いずれかの 1 価もしくは多価の脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換脂肪族もしくは脂環式または脂肪族もしくは脂環式置換芳香族基を意味する。脂肪族または脂環式基は、飽和されていても、不飽和であってもよい。“ハイドロカルビル”基は、適当には、1 価または多価であってもよい。同様に、“ハイドロカルビルオキシ”という用語は、それとそれが結合する炭素原子との間に酸素結合を有するハイドロカルビル基を意味する。

“不活性に置換した”という用語は、ハイドロカルビルまたはハイドロカルビルオキシ基がこのような置換基を含有する化合物が有するいずれの成分とも反応しない置換基を含有することを意味する。

本明細書で使用する“メソジェニック”または“メソゲン”という用語は、低分子量物質の場合に、液晶相の形成に好ましいことが認められている 1 種以上の

堅固なロッド状の構造単位を含有する化合物を称する。かくして、メソゲンまた

はメソジェニック部分は、分子配列の責務を負う構造である。メソジェニックという用語は、R. A. Meiss(ed.) and C. K. Ober(ed.)によって、Liquid Crystalline Polymers, ACS Symposium Series 435 (1989) on pages 1-2:においてさらに定義されている。“液晶の挙動に責務を負う堅固な単位は、メソゲンといい、”

“液晶の配列は、単に、分子形状の異方性の結果であり、例えば、堅固なロッド状の分子…”、および、“液晶は、三次元配列した結晶状態と無秩序または等方性の状態との間の中間である部分的に配列された流体相を示す物質を表すために現在一般に使用されている用語である。一次元または二次元の位置および／または配向の長範囲の配列を有する相はメソフェースという。分子配列の結果、液晶相は、異方性であり、すなわち、それらの性質は、方向性(direction)の関数である。”メソジェニックという用語のさらなる定義は、Polymeric Liquid Crystals, Alexandre Blumstein(ed.), (1983) on pages 2-3:に見られる。“小さな分子の熱互変液晶を形成する化合物は、通常、以下の分子構造上の特性を有する：—高い長さ：幅(axial)の比—堅固な単位、例えば、1, 4-フェニレン、1, 4-ビスクロオクチル、1, 4-シクロヘキシル等、—リング間の堅固な中心結合、例えば、—COO—、—CH=CH—、—N=NO—、—N=N—等、—異方性の分子分極”。

“硬化可能な(curable)”と“熱硬化可能な(thermosettable)”という用語は、全体を通して同義語として使用し、組成物を硬化されるかまたは熱硬化される状態にする条件に組成物が賦されることができることを意味する。

“硬化される(cured)”および“熱硬化される(thermoset)”という用語は、全体を通して同義語として使用される。“熱硬化される”という用語は、L. R. WhittingtonによってWhittington's Dictionary of Plastics (1968) on page 239において定義されている。“それらの最終段階で仕上げ品としての樹脂またはプラスチック化合物は、実質的に不融性および不溶性である。熱硬化性の樹脂は、それらの製造または処理のいくつかの段階で液体であることが多く、これは、熱、触媒またはその他なんらかの化学的手段によって硬化される。十分に硬化し

た後、熱硬化性樹脂は熱によって再軟化されない。通常、熱可塑性であるプラスチック

スは、他の物質との架橋によって熱硬化性とすることができる。” “硬化された” かまたは “熱硬化された” 樹脂は、通常、不溶性であり、不融性の生成物である。

本明細書で使用する “B段階の(B-staging)” または “B段階の(B-staged)” という用語は、硬化可能な組成物の部分的な硬化（部分的な熱硬化または部分的な架橋）が生じたことを表す。 “B段階(B-stage)” という用語は、The Society of the Plastics Industry, Inc.によって、The Epoxy Resin Formulators Training Manual, (1985), on pages 270-271に：

“物質が、加熱した時に、軟化し、ある種の液体と接触した時に、膨潤するが、完全に熔融または溶解することのない、ある種の熱硬化性樹脂の反応における中間段階”

と定義されている。

本明細書で使用する “弱い求核性の(weak-nucleophilic)” という用語は、C. G. Swain and C. B. ScottによってJ. Am. Chem. Soc. 75, 141(1953)に記載されているように、物質が、ゼロより大きく2.5未満の求核性値 “n”、好ましくは、求核性値0.5～2、さらに好ましくは、求核性値1～約2を有することを意味する。

#### 本明細書で引用される数値

本明細書で引用する数値は、より低い値とより高い値との間に少なくとも2単位の離隔が存在するという条件の下で、1単位の増分における下方値から上方値までの全ての値を含む。例として、成分の量が、例えば、1～90、好ましくは、20～80、さらに好ましくは、30～70という場合には、値、例えば、15～85、22～68、43～51、30～32等が本明細書において明確に数え上げられることを意図する。通常、1未満の値に対しては、1単位は、0.1であると考えられ；したがって、より低い値とより高い値との間の最小離隔は、0.2である。しかし、硬化調節触媒の量に対しては、1単位は、0.0000



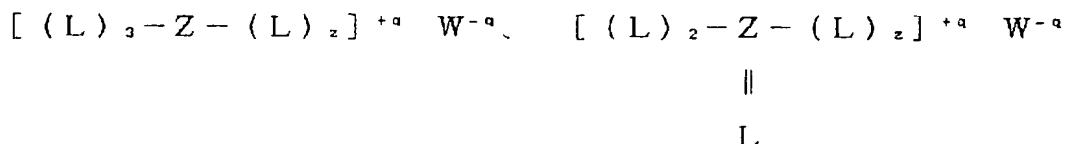
1、0.0001、0.001、0.01または0.1であると考えるのが適当である。これらは、特に意図するものの単なる例であり、数え上げられる最も低い値

と最も高い値との間の数値の可能な組み合わせは、全て、本出願において、同様に明確に記載され则认为られる。

#### 硬化調節触媒

エポキシ樹脂と硬化剤との間の反応を行うのに適当な硬化調節触媒としては、米国特許Nos. 4,594,291; 4,725,652; 4,925,901; 4,946,817; 5,134,239; 5,140,079および5,169,473に開示されたものが挙げられ、これらは、全て、参考のために本明細書で引用する。これらのうち、特に適当な硬化調節触媒は、オニウムまたはアミン化合物を弱い求核性のアニオンを有する酸と反応させることによって製造されるものである。

適当な硬化調節触媒としては、以下の3つの式：



または、 $[(L')_3-N-L]^{+} W^{-}$

[式中、各Lは、独立に、1～18個、好ましくは、1～約12個、さらに好ましくは、1～約9個の炭素原子を有するヒドロカルビル基または不活性置換ヒドロカルビル基であり、この基は、また、1個以上の酸素、硫黄または窒素原子を含有するか、または、このようなL基の2つは、合わさって、炭素原子以外の1個以上の原子を含有するヘテロ環を形成し；各L'は、独立に、水素またはLであり；Zは、窒素、リン、硫黄またはヒ素であり；Wは、弱い求核性のアニオン、好ましくは、 $BF_4^{-}$ 、 $BCl_4^{-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $F^{-}$ 、 $Cl-CH_2-CH_2-CO_2^{-}$ 、 $HO-CH_2-CH_2-CO_2^{-}$ 、 $SbF_5^{-}$ 、 $SbCl_5^{-}$ 、 $AsF_4^{-}$ 、 $AsCl_4^{-}$ 、 $FP(O)_2(OH)^{-}$ 、 $(F)_2P(O)_2^{-}$ 、 $F_3B(OH)^{-}$ 、 $F_2B(OH)_2^{-}$ 、 $ClP(O)_2(OH)^{-}$ であり、さらに好ましくは、 $BF_4^{-}$ 、 $BCl_4^{-}$ であり；zは、Zの原子価に依存し、値ゼロまたは1を有し；qは、アニオン

Wの原子価に等しい値を有する。]

のいずれかによって表されるものが挙げられる。

特に好ましい硬化調節触媒としては、例えば、テトラブチルホスホニウムテトラハロボレート、エチル（トリトリール）ホスホニウムテトラハロボレート、エチル（トリトリール）アンモニウムテトラハロボレート、ベンジルトリメチルアンモニウムテトラハロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラハロボレート、トリエチルアミン・テトラハロホウ酸錯体、トリブチルアミン・テトラハロホウ酸錯体、N，N'－ジメチル－1，2－ジアミノエタン・テトラハロホウ酸錯体、または、これらの組み合わせが挙げられる。

本発明の組成物を形成するために使用される時、硬化調節触媒は、エポキシド 1 当量当たり、0.00005～0.1 mol 触媒、好ましくは、0.00005～0.05 mol 触媒、最も好ましくは、0.0001～0.03 mol 触媒を与える量存在する。

硬化調節触媒がエポキシド 1 当量当たり 0.00005 mol 以下の量使用される時、硬化温度で触媒効果も最小触媒効果も全く得られない。

硬化調節触媒がエポキシド 1 当量当たり 0.1 mol を上回る量使用される時、硬化温度での過剰触媒または望ましくない誘導時間の短縮が生ずる。

#### エポキシ樹脂

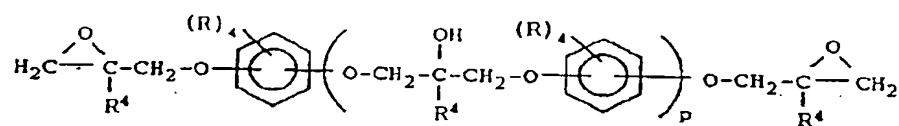
本発明の硬化可能な組成物を製造するために使用することのできるエポキシ樹脂としては、1 分子当たり平均 1 個より多くのビスナルエポキシド基を含有するエポキシ含有化合物であれば、本質的にいずれのエポキシ含有化合物であってもよい。エポキシド基は、その酸素、硫黄または窒素原子あるいは  $-C(O)-O-$  基の炭素原子が、脂肪族、脂環式、多環脂肪族または芳香族炭化水素基に結合し、その炭化水素基が、限定する訳ではないが、不活性置換基、例えば、ハロゲン原子、好ましくは、フッ素、臭素または塩素、ニトロ基等で置換されていてもよく、あるいは、このような基が、平均 1 個より多い  $-(O-CH(R^a)-CH(R^a)-)$  基 [式中、各  $R^a$  基は、独立に、水素、または、1～2 個の炭素原子を含有するアルキルもしくはハロアルキル基であり、ただし、1 個の  $R^a$  基のみがハロア

ルキル基であってもよく、 $t$ は、値1～100、好ましくは、1～20、さらに好ましくは、1～10、最も好ましくは、1～5を有する。]を含有する化合物の

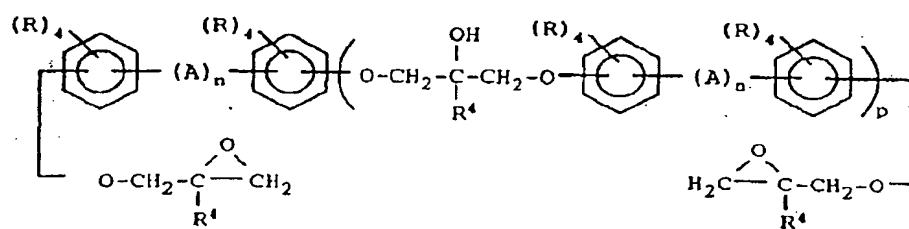
末端炭素原子に結合していてもよい、酸素、硫黄または窒素原子あるいは—C(=O)—O—基の炭素原子に結合した単結合酸素原子に結合していてもよい。好ましくは、ビシナルエポキシド基は、グリシジルエーテル、グリシジルアミンまたはグリシジルエステル基である。

本発明の硬化可能な組成物を製造するために使用することのできるこのような適当なエポキシ樹脂は、以下の一般式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IXまたはX：

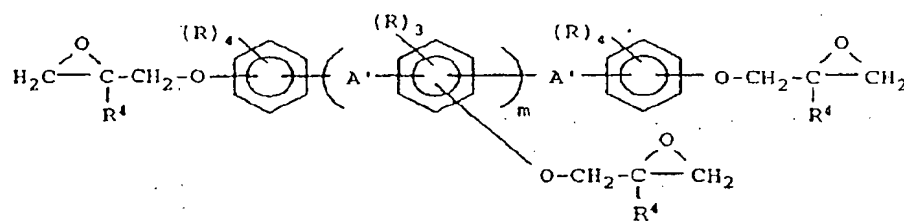
式 I



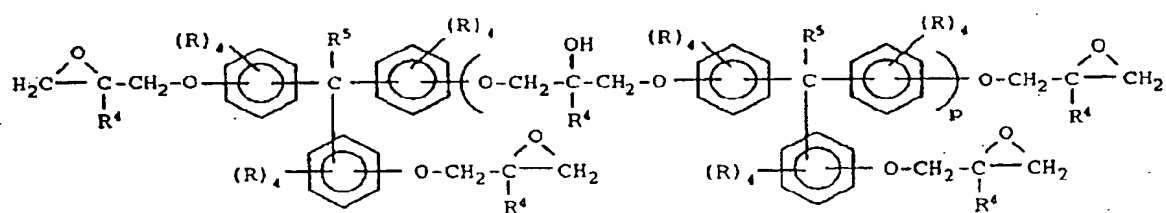
式 I I



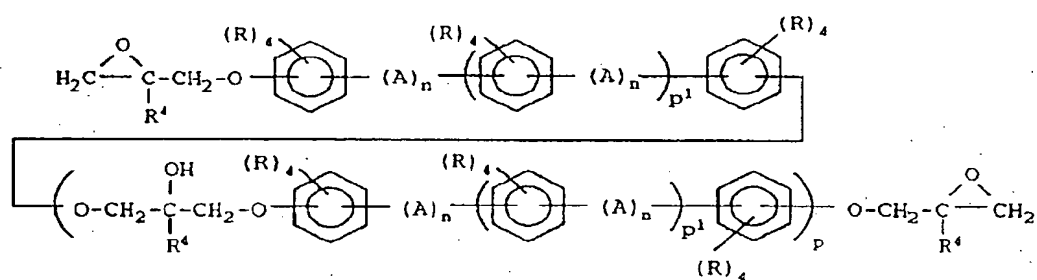
式 I I I



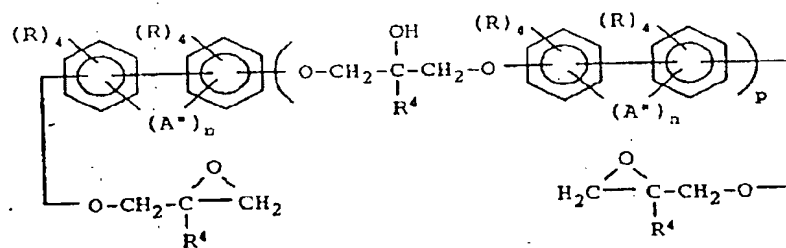
式IV



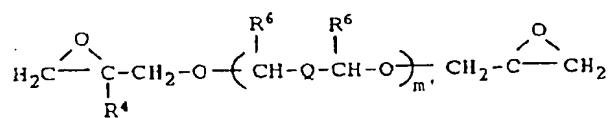
式V



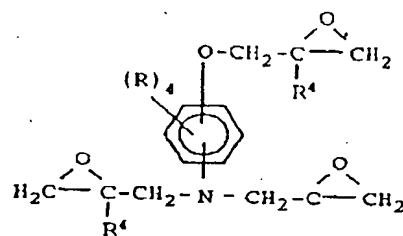
式VI



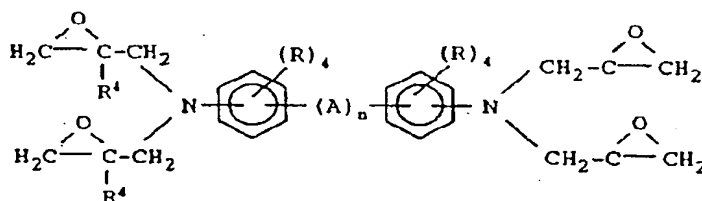
式VII



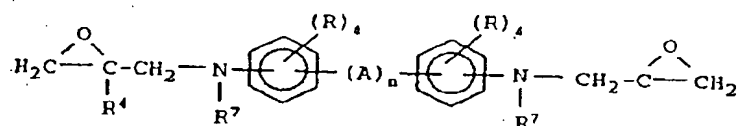
## 式VIII



## 式IX

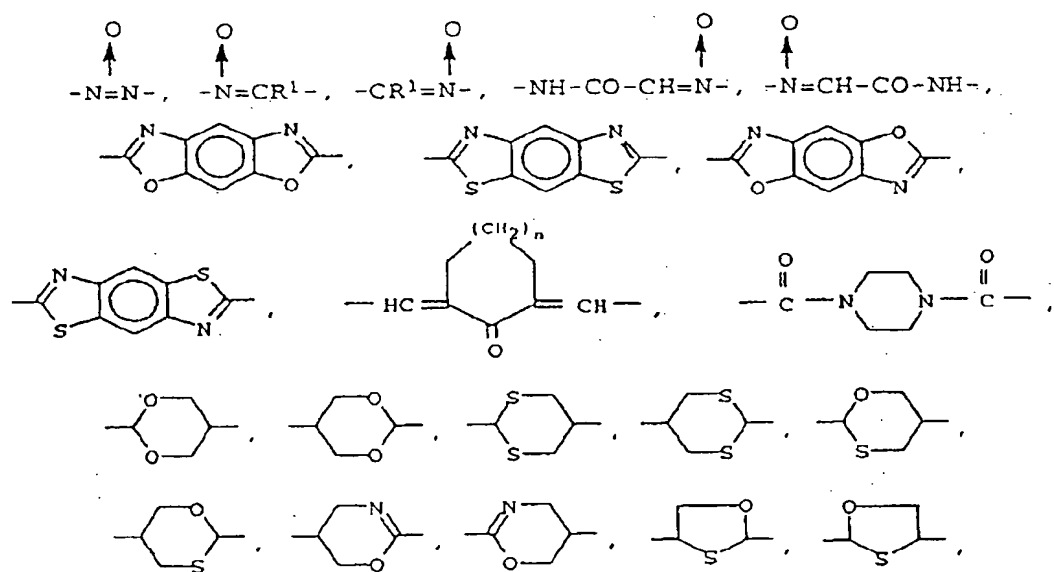


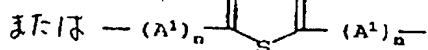
## 式X



〔式中、各Rは、独立に、水素、または、1～10個、好ましくは、1～4個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビルもしくはハイドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子、好ましくは、塩素、臭素もしくはフッ素、ニトロ基、ニトリル基または $-\text{CO}-\text{R}^2$ 基であり； $\text{R}^2$ は、水素、または、1～10個、好ましくは、1～2個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビル基であり；nは、値ゼロまたは1を有し；各Aは、独立に、直接単結合、1～20個、好ましくは、1～6個の炭素原子を有する2価のハイドロカルビル基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CR}^1=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^1-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{N}=\text{CR}^1-$ 、 $-\text{CO}-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ 、 $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{CR}^1-$ 、

$-\text{CR}'=\text{N}-\text{O}-\text{OC}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'$ ,  $-\text{CO}-\text{NR}'-\text{NR}'-\text{O}$   
 $\text{C}-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}$   
 $-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-(\text{CHR}')_n-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}$   
 $-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}')_n-$ ,  $-(\text{CHR}'$   
 $)_n-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{O}-\text{CO}-(\text{CHR}')_n$   
 $-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$   
 $\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{C}\equiv$   
 $\text{C}-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$   
 $-\text{CR}'=\text{CR}'-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}'=\text{C}$   
 $\text{R}'-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-\text{CO}-\text{CR}'$   
 $=\text{CR}'-\text{CO}-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$   
 $\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}=(\text{CH}_3)-$   
 $\text{NH}-$ ,  $-\text{CR}'=\text{C}(-\text{Cl})-$ ,  $-\text{C}(-\text{Cl})=\text{CR}'-$ ,  $-\text{CR}'=\text{C}(-$   
 $\text{CN})-$ ,  $-\text{C}(-\text{CN})=\text{CR}'-$ ,  $-\text{N}=\text{C}(-\text{CN})-$ ,  $-\text{C}(-\text{CN})$   
 $=\text{N}-$ ,  $-\text{CR}'=\text{C}(-\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(-\text{CN})=$   
 $\text{CR}'-$ ,

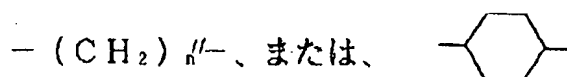




であり；各A'は、独立に、1～10個、好ましくは、1～4個の炭素原子を有する2価のヒドロカルビル基であり；A''は、1～6個、好ましくは、1～2個の炭素原子を有する2価のヒドロカルビル基であり；各A'は、独立に、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-NR'-$ または $-NR'-CO-$ であり；各R'は、独立に、水素、または、1～6個の炭素原子を有する1価のヒドロカルビル基であり、好ましくは、水素、または、1個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり；各R<sup>4</sup>は、独立



に、水素、または、1～3個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビル基であり；各R<sup>5</sup>は、独立に、水素、または、1～10個、好ましくは、1～3個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビル基、あるいは、ハロゲン原子、好ましくは、塩素または臭素であり；各R<sup>6</sup>は、独立に、水素、または、1～6個、好ましくは、1～2個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビルまたはハロハイドロカルビル基であり；各R<sup>7</sup>は、独立に、1～6個、好ましくは、1～2個の炭素原子を有する1価のハイドロカルビル基であり；Qは、直接結合、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、



であり；mは、値0.001～6、好ましくは、0.01～約3を有し；m'は、値1～10、好ましくは、1～4を有し；n'は、値1または2を有し；n''は、平均値1～10を有し；pは、値ゼロ～30、好ましくは、ゼロ～5を有し；p'は、値1～30、好ましくは、1～3を有する。]

によって表されるグリシジルエーテル類またはグリシジルアミン類が挙げられる。式I、II、III、IV、V、VI、VII、IXおよびXの芳香環は、また、N、OおよびSから選択される1個以上のヘテロ原子を含有してもよい。

“ハイドロカルビル”という用語は、式VIのA'基に適用される時、また、N

OおよびSより選択される1個以上のヘテロ原子を含有してもよい。かくして、A''は、例えば、 $-\text{CO}-$ または $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 基であってもよい。

メソジェニックなエポキシ樹脂としては、各Aが、独立に、前述の揭示から選択されるが、ただし、A基が、単結合、1～20個の炭素原子を有する2価のハイドロカルビル基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{S}-\text{S}-$ 以外である式II、V、VIおよびIXによって表されるものが挙げられるが、ただし、エポキシ樹脂を構成する分子の少なくとも80%が、式II、V、IXの架橋基（ $-\text{A}-$ ）に関して、パラ置換されており、式VIにおいて、直接結合により置換されており、

その置換基は、グリシジル基、
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$$
 を含有し、その置換基は、

第2級のヒドロキシアлкиリデン基、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{R}^4)-\text{CH}_2-$ を含有し、これらは、 $p$ または $p'$ が値ゼロより大を有する時、存在する。

実質的にロッド状のメソジェニック部分を含まない代表的なエポキシ樹脂としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラブromo-4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-イソプロピリデンジフェノールA、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、ジプロピレングリコール、ポリ（プロピレングリコール）、チオジグリコールのジグリシジルエーテル類；トリス（ヒドロキシフェニル）メタンのトリグリシジルエーテル；フェノールまたはアルキルもしくはハロゲン置換フェノール-アルデヒド酸触媒縮合生成物のポリグリシジルエーテル類（ノボラック樹脂）；4, 4'-ジアミノジフェ

ニルメタンまたは4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンのテトラグリシジルアミン類；ジシクロペンタジエンまたはそのオリゴマーとフェノールまたはアルキルもしくはハロゲン置換フェノールとの縮合生成物のポリグリシジルエーテル；前述のジおよびポリグリシジルエーテルの芳香族ジおよびポリヒドロキシルまたはカルボン酸含有化合物、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、2, 4-ジメチルレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、テトラメチルハイドロキノン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェ

ノン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジスルフィド、3, 3', 3, 5'-テトラクロロ-4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、3, 3', 3, 5'-テトラブromo-4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-イソプロピリデンジフェノール；1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、フロログルシノール、ピロガロール、2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、ジシクロペンタジエンジフェノール、トリシクロペンタジエンジフェノール、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸とのさらなる反応生成物；または、前述のエポキシ樹脂のいずれかの組み合わせ等が挙げられる。

ロッド状のメソジェニックな部分を含有する代表的なエポキシ樹脂としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、4, 4'-ジヒドロキシアゾキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアゾメチン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアセチレン、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -シアノスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシアゾベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシアゾキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシシャルコン、4-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシベンゾエートのジグリシ

ジルエーテル類；4, 4'-ジアミノスチルベン、N, N'-ジメチル-4, 4'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチルベンのテトラグリシジルアミン類；前述のジおよびポリグリシジルエーテル類の芳香族ジおよびポリヒドロキシルまたはカルボン酸含有化合物、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)テラフタレート、N, N'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テレフタルアミド、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)テレフタレート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルベンゾエート、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ベンゼンジイミン；4, 4'-ベ

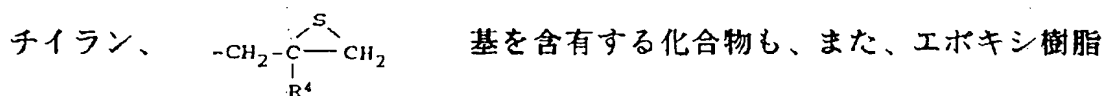
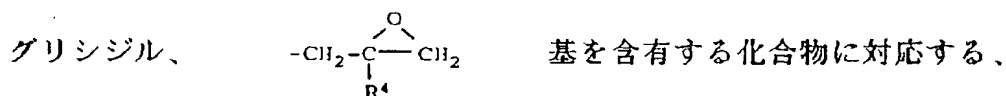
ンズアニリドジカルボン酸、4, 4-フェニルベンゾエートジカルボン酸、4, 4'-スチルベンジカルボン酸とのさらなる反応生成物；または、前述のエポキシ樹脂のいずれかの組み合わせ等が挙げられる。

これらエポキシ樹脂は、一般に、1分子当たり平均1個より多い活性水素原子を含有する化合物、例えば、平均1個より多い第1級または第2級のアミン基、カルボキシル基、脂肪族、脂環式または芳香族ヒドロキシ基を含有する化合物を、適当な触媒の存在および適当な溶剤の存在または不在で、エピハロヒドリンと、温度、適当には、0℃～100℃、さらに適当には、20℃～80℃、最も適当には、20℃～65℃で、圧力、適当には、30mmHg減圧～100psia、さらに適当には、30mmHg減圧～50psia、最も適当には、60mmHg減圧～大気圧で、反応を完了するために十分な時間、通常は、0.5～24時間、さらに通常は、1～12時間、最も通常は、1～8時間、ヒドロキシル基当たり、1.5:1～100:1、好ましくは、2:1～50:1、最も好ましくは、3:1～20:1molのエピハロヒドリンを使用して、反応させることによって製造することができる。この初期反応は、触媒が化学量論量使用されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物でない限り、ハロヒドリン中間体を生成し、この中間体は、ついで、塩基性の作用物質と反応して、ビシナルハロヒドリン基をエポキシド基に転化する。活性水素化合物がヒドロキシル基を含有する時、得られる生成物は、

グリシジルエーテルであり；活性水素化合物がアミン基を含有する時、得られる生成物は、グリシジルアミンであり；活性水素化合物がカルボキシル基を含有する時、得られる生成物は、グリシジルエステルである。

ジ-およびポリグリシジル化合物のさらなる反応は、通常、1分子当たり平均1個より多い活性水素原子を有する1種以上の適当な化合物、例えば、1個の第1級アミンもしくはアミド基または2個の第2級アミン基を含有するジヒドロキシ芳香族、ジチオールまたはジカルボン酸化合物と、ジ-またはポリグリシジル化合物とを、適当な溶剤の存在または不在で、合わせて、熱を加え、混合して、さらなる反応を行うことを含む、公知の方法によって行うことができる。エポキシ

シ樹脂と1分子当たり1個より多い活性水素原子を有する化合物とは、エポキシ基当たり、適当には、0.01:1~0.95:1、さらに適当には、0.05:1~約0.8:1、最も適当には、0.10:1~0.5:1の水素原子を提供する量で反応される。さらなる反応は、大気圧、超大気圧または亜大気圧、温度20℃~260℃、さらに適当には、80℃~240℃、最も適当には、100℃~200℃で行うことができる。さらなる反応を完了するために必要とされる時間は、使用される温度に依存する。時間をより短縮するには、より高温が必要とされ、他方、時間を長くするには、より低い温度が必要とされる。概して、5分~24時間の時間、さらに適当には、30分~8時間の時間、最も適当には、30分~4時間の時間が使用される。触媒、例えば、ホスフィン類、第4級アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物および第3級アミンが、さらなる反応を促進するために添加されることが多く、通常、エポキシ樹脂の重量基準で、0.01~3重量%、好ましくは、0.03~1.5重量%、最も好ましくは、0.05~1.5重量%の量使用される。



として適当である。

#### 硬化可能な組成物

本発明の硬化可能な組成物は、その一方または双方がメソジェニック部分を含む、1種以上のエポキシ樹脂と1種以上のエポキシ樹脂用硬化剤および1種以上の硬化調節触媒と一緒に混合することによって製造される。固体であるエポキシ樹脂および／または硬化剤に対しては、最初に、エポキシ樹脂を溶融し、ついで、その中に硬化剤を溶解し、続いて、硬化調節触媒を添加することが便利

ことが多い。また、硬化剤を溶解し、ついで、その中にエポキシ樹脂を溶解し、続いて、硬化調節可能な触媒を添加することによっても操作可能であるが、これは、一般的には、より好ましくない。

硬化剤は、硬化可能な混合物を有効に硬化させる量使用され、これらの量は、使用される個々の硬化剤およびエポキシ樹脂に依存することが理解されよう。一般に、適当な量は、硬化に使用される条件の下で、エポキシ樹脂のエポキシド基 1 当量当たり 0.80 : 1 ~ 1.50 : 1、好ましくは、0.95 : 1 ~ 1.05 : 1 硬化剤当量である。

本発明の硬化可能な組成物の硬化は、大気圧、超大気圧または亜大気圧、温度 0℃ ~ 300℃、好ましくは、50℃ ~ 240℃、さらに好ましくは、150℃ ~ 220℃で行うことができる。硬化を完了するために必要とされる時間は、使

用される温度に依存する。時間をより短縮するには、より高温が必要とされ、他方、時間をより長くするには、より低い温度が必要とされる。しかし、一般に、時間 1 分 ~ 48 時間、好ましくは、時間 15 分 ~ 8 時間、さらに好ましくは、時間 30 分 ~ 3 時間が適当である。

### 硬化剤

本発明の硬化可能な組成物を製造するために使用することのできる適当な硬化剤としては、例えば、脂肪族、脂環式、多環脂肪族または芳香族第 1 級モノアミン類；脂肪族、脂環式、多環脂肪族または芳香族第 1 級および第 2 級ポリアミン類；カルボン酸類およびそれらの無水物類；芳香族ヒドロキシル含有化合物；イミダゾール類；グアニジン類、尿素-アルデヒド樹脂類；メラミン-アルデヒド樹脂類；アルコキシ化された尿素-アルデヒド樹脂類；アルコキシ化されたメラミン-アルデヒド樹脂類；アミドアミン類；1 個以上のメソジェニックな部分を含有してもよいそのエポキシ樹脂付加体全部、エポキシ樹脂付加体なしまたはエポキシ樹脂付加体一部；それらの組み合わせ等が挙げられる。メソジェニックな部分を含まない特に適当な硬化剤としては、例えば、メチレンジアニリン、ジシアンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホ

ホルムアルデヒド樹脂、メチロール化された尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メチロール化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、スルファニルアミド、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、*t*-ブチルトルエンジアミン、ビス-4-アミノシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、トリス-3-アミノプロピルアミン、それらの組み合わせ等が挙げられる。メソジェニックな部分を含有する特に適当な硬化剤としては、例えば、4, 4'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチルベン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(アミノフェノキシ)

- $\alpha$ -メチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -シアノスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルアゾキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、4, 4''-ジヒドロキシビフェニルベンゾエート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)テレフタレート、ビス(N, N'-4-ヒドロキシフェニル)テレフタルアミド、ビス(4'-ジヒドロキシビフェニル)テレフタレート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルベンゾエート、1, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル-1'-カルボキサミド)ベンゼン、1, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル-1'-カルボキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4''-ヒドロキシフェニル-1''-カルボキシ)ビフェニル、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ベンゼンジイミン、4, 4'-ベンズアニリドジカルボン酸、4, 4'-フェニルベンゾエートジカルボン酸、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、または、それらのいずれかの組み合わせ等が挙げられる。

#### メソジェニックな部分を含有する成分の量

本発明の硬化可能な組成物より生ずる硬化された生成物の1種以上の性質を改

良するために必要とされるメソジェニックな部分の量は、実質的に変動し、使用されるメソジェニックな部分の個々の化学構造、使用されるメソジェニックな部分のアスペクト比、使用される硬化温度、使用される硬化時間およびその他の変数に依存する。通常、硬化可能な組成物においてメソジェニックな部分を含有する成分の量は、組成物に使用されるエポキシドまたはチイラン基と反応性の、好ましくは、5%～100%、さらに好ましくは、10%～100%、最も好ましくは、20～100%のエポキシおよび／またはチイラン樹脂および成分である。

### B段階（一部硬化）

本発明の硬化可能な組成物を一部硬化（B段階）させ、ついで、その後、硬化を完了することも操作可能である。B段階は、一部硬化のみが生ずるような時間、ある温度に加熱することによって達成することができる。しかし、通常、時間を短縮するために、B段階用の硬化温度が使用される。一般に、B段階の長さは、

分析法、例えば、粘度測定、残り硬化エネルギーについての示差走査熱量法または未反応な硬化可能な官能基についての赤外分光分析法を使用してモニターされる。

樹脂を連鎖拡張するために、本発明の硬化可能な組成物を“B段階させる(B-stage)”と貴重なことが多い。この連鎖拡張は、液晶性を達成するために、メソゲン含有硬化可能な組成物に対して必要とされる。B段階は、また、特定の硬化可能な組成物が液晶である温度範囲を拡大し、最終硬化段階の間の架橋度を調節するために使用される。

### 配向

メソジェニックな部分が本発明の硬化可能な組成物の成分の1種以上に存在する結果、処理および／硬化の前および／または間の間にその中に含有されるかまたは発現される液晶相を配向するために、電場または磁場、延伸および／または剪断応力が加えられる。この配向の効果は、機械的な性質における改良である。これら方法の具体的な例として、Finkelmann, et al, Macromol. Chem., volume



180, pages 803-806 (March, 1979)は、電場において可撓性のスペーサを介して主鎖からデカップルされるメソジェニックな側鎖基を含有する熱互変性の熱可塑性メタクリレートコポリマー類に配向を誘導した。コポリマー類の一方に対するネマチック液晶転移温度範囲内で、ホメオトロピックな(homeotropic)配向が8ボルトd.c.で半減期ほぼ10秒で達成された。より高い電圧では、乱流がホメオトロピックな配向を混乱させた。ネマチック液晶転移温度範囲内の第2のコポリマーは、50 Hz d.c.電場内で200ミリ秒未満の配向時間を有する可逆的なホメオトロピック配向を与えた。限界電圧は、ほぼ6ボルトであり、緩和半減時間は、ほぼ5秒であった。かくして、液晶部分を含有するかまたは発現する本発明の硬化可能なブレンドの配向に対して、使用される実験条件、例えば、加えられる電圧、所定の温度で所定のメソフェースに電圧を印加するために使用される時間の範囲全体にわたって、簡単な予備実験を行うことが重要であることが多い。このようにして、配向されたメソフェースに対する臨界電場強度、配向時間および緩和時間の目安を得ることができ、配向を行わない条件、例えば、流動不安

定性を回避することができる。磁場において可撓性のスペーサを介して熱可塑性ポリマー主鎖よりデカップルされるメソジェニックな側鎖基の配向は、Roth and Kruekle, Macromol. Chem., volume 187, pages 2655-2662 (November)によって示されている。ほぼ $-120^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲内で、ポリマー類の配向が観測された(温度の関数としてのプロトン磁気共鳴シグナルの線幅の変化によって示される運動プロセスの異方性)。2 Tの磁場において巨視的な配向を達成するために、磁場の配列効果が熱運動の無秩序効果を克服し、十分な分子運動が配列を生じさせるように、適当な温度を選択することが重要であることが判明した。さらに、この適当な温度は、配向される個々のメソゲン含有ポリマーの関数として変動することが見いだされている。かくして、液晶部分を含有または発現する本発明の硬化可能なブレンドの配向に対しては、使用される実験条件、例えば、印加される磁場および磁場を所定の温度で所定のメソフェースに加えるために使用される時間の範囲全体にわたって、簡単な予備実験を行うことが貴重であることが多い。このようにして、配向されるメソフェースに対する臨界磁場強

度、配向時間および緩和時間の目安を得ることができ、配向を行わない条件、例えば、不適当な温度範囲は回避することができる。熱可塑性のポリマー類を含有するメソジェニックな主鎖の磁場誘導配向は、Moore et al, ACS Polymer Materials Sciences and Engineering, volume 52, pages 84-86 (April-May, 1985) によって示されている。p-ヒドロキシ安息香酸（80%）およびポリエチレンテレフタレート（20%）の液晶熱可塑性コポリマーに対する溶融温度において、配向に対する限界は、ほぼ0.4 Tであり、配向の度合い（配列パラメータ）は、磁場の強度に依存することが判明した。ポリマーを一度磁場より取り出すと、配向の緩和時間は、ポリマーが磁場で費やした時間量に依存する。かくして、6.3 T磁場に維持された液晶熱可塑性ポリマーに対しては、最大緩和時間は、ほぼ15分であり、他方、2 T以下の磁場に維持された液晶熱可塑性ポリマーは、最大緩和時間1分未満を示した。磁場の配列効果と熱運動の無秩序効果との間の均衡を表す式は、以下のような半径  $a$  の領域に対して与えられる。

$$X_a - H t^2 \cdot a^2 = k T / a$$

[式中、 $H t$  は、限界磁場であり、 $X_a$  は、場に平行、かつ、垂直に配列した時のポリマーの磁化率間の差である。]

低分子量メソジェニック化合物の磁場および電場配向は、W.R. KrigbaumによってAcademic Press, Inc. 発行のPolymer Liquid Crystals, pages 275-309 (1982) に考察されている。

電場または磁場による配向に加えて、高分子メソフェースは、剪断力によって、例えば、剪断速度  $0.1 \text{ sec}^{-1} \sim 10,000 \text{ sec}^{-1}$  を使用して配向させることができ、これは、延伸、および／または、ダイ、オリフィスおよび金型ノズルを通しての流動によって誘導される。熱互変液晶ポリマー類のこの方法による配向についての一般的な考察は、S.K. Garg and S. KenigによるMarcel Dekker, Inc. 発行のHigh Modulus Polymers, pages 71-103 (1988) およびS. KenegによるPolymer Engineering and Science, volume 29, number 16, pages 1136-1141 (August, 1989) になされている。液晶部分を含有するかまたは発現する本発明の硬化可能なブレンド類の剪断力による配向に対しては、使用される実験条件、例えば

、適用される全剪断歪みおよび所定の温度における所定のメソフェースに対しての剪断力の適用のために使用される時間の範囲全体にわたる簡単な予備実験を行うことが貴重な場合が多い。このようにして、臨界総剪断歪み、配向時間および配向されるメソフェースに対する緩和時間の目安が得られ、配向を行わない条件、例えば、ドメイン構造(domain structure)のタンブリングを避けることができる。潜在性の触媒を使用することに基づくメソモルフィックなシステム(mesomorphic systems)に対しては、この剪断配向は、例えば、射出成形、押出成形、引抜成形、フィラメント巻き、フィルミングおよびプレプレギング等の処理法によって生じさせることができる。

#### その他の成分

本発明の硬化可能な組成物は、その他の物質、例えば、溶剤または希釈剤、充填剤、顔料、染料、流れ調整剤、増粘剤、強化剤、離型剤、湿潤剤、安定剤、難燃剤、界面活性剤またはこれらの組み合わせ等をブレンドすることができる。

これら添加剤は、機能的に当量加えられ、例えば、顔料および／または染料は

組成物に所望の着色を付与する量添加されるが；これらは、総ブレンド組成物の重量基準で、適当には、ゼロ～20重量%、さらに適当には、0.5～5重量%、最も適当には、0.5～3重量%の量使用される。

本発明で使用するもののできる溶剤または希釈剤としては、例えば、炭化水素類、ケトン類、グリコールエーテル類、脂肪族エーテル類、環式エーテル類、エステル類、アミド類、これらの組み合わせ等が挙げられる。特に適当な溶剤または希釈剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジブロピレングリコールメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールメチルエーテルまたはこれらの組み合わせ等が挙げられる。

改質剤、例えば、増粘剤、流れ調整剤等は、総組成物の重量基準で、適当には、ゼロ～10重量%、さらに適当には、0.5～6重量%、最も適当には、0.

5～4重量%の量使用される。

本発明で使用するこのできる強化物質としては、例えば、織布生地、マット、モノフィラメント、マルチフィラメント、1方向繊維、ロービング、ランダム繊維またはフィラメント、無機充填剤またはウイスキー、中空球等の形態の天然および合成繊維が挙げられる。適当な強化物質としては、例えば、ガラス、セラミックス、ナイロン、レーヨン、綿、アラミド、グラファイト、ポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル類またはこれらの組み合わせ等が挙げられる。

本発明で使用するこのできる適当な充填剤としては、例えば、無機酸化物類、セラミックマイクロシェア、プラスチックマイクロシェア、ガラスマイクロシェア、無機ウイスキー、炭酸カルシウムまたはこれらの組み合わせ等が挙げられる。

充填剤は、総組成物の重量基準で、適当には、ゼロ～95重量%、さらに適当には、10～80重量%、最も適当には、40～60重量%の量使用することができる。

## 利用

本発明の硬化可能な組成物は、塗料、注型、封止、電子または構造ラミネートまたは複合体、フィラメント巻き、成形等の用途に使用することができる。

以下の実施例は、本発明を例示するものであるが、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

### 比較実験 A 非メソジェニックな部分を含有する硬化されるエポキシ樹脂の製造（発明の実施例ではない）

#### A. B段階樹脂の製造

以下の成分を12リットルの丸底フラスコに加え、150℃に加熱した：

1. ビスフェノールAのジグリシジルエーテル—2863.41g（EEW=174.0；16.456エポキシド当量）、
2. ジシクロペンタジエン骨格を有する2.2官能性エポキシ樹脂—3702.69g（EEW=225.0；16.456エポキシド当量）、

3. 3. 6官能性フェノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂-1711  
46g (−OH当量=104.0; 16.456フェノール当量)、

4. テトラブロモビスフェノールA-3580.91g (−OH当量=272.0; 13.165フェノール当量)。

150℃で、141.52gのスルファニルアミド (アミン水素当量=43.0525; 3.291アミン水素当量)を加える。攪拌30分後、樹脂を100℃まで冷却し、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート (422.5分子量)の40重量%メタノール溶液62.07ミリリットル (0.0717mol; エポキシド基当たり0.00178molの触媒)を加える。ついで、丸底フラスコに減圧を印加することによって樹脂よりメタノールを除去し、得られる気体を外部で収集する。ついで、生成したB段階樹脂をフラスコより注ぎ、室温まで冷却する。

#### B. B段階樹脂の硬化

硬化される組成物を製造するために、115gの上記Aで製造されたB段階樹脂を150℃に加熱する。150℃に加熱後、樹脂を7.5インチ×7.0インチ×0.125インチ (19.05cm×17.78cm×0.3175cm)の1

50℃に予熱したガラス型に注ぐ。樹脂用に使用される硬化スケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で2時間からなる。得られた注型品は、ついで、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表Iに報告する性質を有する。

#### 実施例 1 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

##### A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、ホットプレート上で150℃に加熱した：

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル-31.25g (EEW=176.6; 0.177エポキシド当量)、

2. ビスフェノールAのジグリシジルエーテル-15.40g (EEW=174.0; 0.088エポキシド当量)、

3. ジシクロペンタジエン骨格を有する2, 2官能性エポキシ樹脂-19. 91 g (EEW=225; 0. 088エポキシド当量)、
4. 3, 6官能性フェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂-18. 41 g (-OH当量=104. 0; 0. 177フェノール当量)、
5. テトラブロモビスフェノールA-38. 51 g (-OH当量=272. 0; 0. 141フェノール当量)
6. スルファニルアミド-1. 52 g (アミン水素当量=43. 0525; 0. 035アミン水素当量)。

150℃に加熱後、全ての成分が溶融または溶解されるまで、混合物を撹拌した。ついで、樹脂を140℃まで冷却し、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422. 5分子量)の40重量%メタノール溶液0. 67ミリリットル(0. 000774mol; エポキシド基当たり0. 00179molの触媒)を加えた。追加の撹拌後、ガラス鐘(bell jar)を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去した。

#### B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7. 5インチ×7. 0インチ×0. 125インチ(19. 05 cm×17. 78 cm×0. 3175 cm)の150℃に予熱したガラス型に注いだ。樹脂用に使用される硬化スケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で2時間からなる。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、ついで、室温まで冷却され、評価のために型より取り出した。得られる硬化生成物は、表Iに報告する性質を有する。

### 実施例 2 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

#### A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、ホットプレート上で150℃に加熱した：

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテ

- ル-34. 35g-(EEW=176.6; 0.195エポキシド当量)、
2. ビスフェノールAのジグリシジルエーテル-16.92g (EEW=174.0; 0.097エポキシド当量)、
3. ジシクロペンタジエン骨格を有する2.2官能性エポキシ樹脂-21.88g (EEW=225; 0.097エポキシド当量)、
4. 3.6官能性フェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂-20.23g (-OH当量=104.0; 0.194フェノール当量)、
5. テトラブロモビスフェノールA-21.16g (-OH当量=272.0; 0.078フェノール当量)、
6. 4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン-8.79g (-OH当量=113.145; 0.078フェノール当量)、
7. スルファニルアミド-1.67g(アミン水素当量=43.0525; 0.039アミン水素当量)。

150℃に加熱後、全ての成分が熔融または溶解されるまで、混合物を撹拌した。ついで、樹脂を140℃まで冷却し、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液0.73ミリリットル

トル(0.000843mol; エポキシド基当たり0.00178molの触媒)を加える。追加の撹拌後、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去する。

#### B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.5インチ×7.0インチ×0.125インチ(19.05cm×17.78cm×0.3175cm)の150℃に予熱したガラス型に注ぐ。樹脂用に使用される硬化スケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で2時間からなる。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、ついで、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表Iに報告する性質を有する。

実施例 3 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、強制空気対流オープン中で160℃に加熱した：

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル-66.89g (EW=178.1; 0.375エポキシド当量)、
2. 3.6官能性フェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂-19.50g (-OH当量=104.0; 0.187フェノール当量)、
3. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン-16.99g (-OH当量=113.145; 0.150フェノール当量)、
4. スルファニルアミド-1.62g (アミン水素当量=43.0525; 0.038アミン水素当量)。

160℃に加熱後、全ての成分が熔融または溶解されるまで、混合物を攪拌し、ついで、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液0.79ミリリットル(0.000913mol; エポキシド基当たり0.00199molの触媒)を加える。追加の攪拌後、ガラス

ス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去する。

B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.5インチ×7.0インチ×0.125インチ(19.05cm×17.78cm×0.3175cm)の160℃に予熱したガラス型に注ぎ、ついで、これを135℃まで冷却する。樹脂用に使用される硬化スケジュールは、135℃で3時間、150℃で1時間、175℃で1時間および200℃で2時間からなる。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、ついで、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表I



に報告する性質を有する。

実施例 4 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、強制空気対流オープン中で160℃に加熱した：

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル-66.10g (EW=178.1; 0.371エポキシド当量)、
2. 3, 6官能性フェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂-19.30g (-OH当量=104.0; 0.185フェノール当量)、
3. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン-20.99g (-OH当量=113.145; 0.185フェノール当量)。

160℃に加熱後、全ての成分が熔融または溶解されるまで、混合物を撹拌する。ついで、樹脂を150℃まで冷却し、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液0.78ミリリットル(0.000901mol; エポキシド基当たり0.00199molの触媒)を加える。追加の撹拌後、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去する。

B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.5インチ×7.0インチ×0.125インチ(19.05cm×17.78cm×0.3175cm)の160℃に予熱したガラス型に注ぎ、ついで、これを130℃まで冷却する。樹脂用に使用される硬化スケジュールは、130℃で3時間、150℃で1時間、175℃で1時間および200℃で4時間からなる。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表Iに報告する性質を有する。

表 I

成分および結果	比較実験 A*	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成物に使用されるエポキシの当量当たりのフェノール-OH当量	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
組成物に使用されるエポキシの当量当たりのスルファニルアミド-NHの当量	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
組成物に使用される4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル重量%	-0-	25.0	34.3	63.7	62.1
組成物に使用される4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン重量%	-0-	-0-	8.79	16.2	19.7
注型品外観	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明
硬化組成物の形態学, 交差偏光鏡検法(70倍)	非複屈折	複屈折	複屈折	複屈折	複屈折
破壊靱性(G <sub>IC</sub> ), ジュール/m <sup>2</sup>	272	400	729	1197	1953
室温で8時間浸した後のメチルエチルケトンの吸収, 重量%	7.6	1.2	1.0	0.2	0.4
ガラス転移温度, °C (示差走査熱量法)	139	143	137	139	125

\* 本発明の実施例ではない

試験処理法:

破壊靱性

破壊靱性または“臨界エネルギー放出速度(critical energy release rate)”( $G_{IC}$ )を測定するために使用される方法は、金属との本来の使用よりのプラスチック材料に対するASTM E-399の適合である。この試験は、プラスチック材料に対する靱性の測定における広範な応用を有し、J. Mater. Sci., Vol. 16, 2657, 1981に記載されている。

#### メチルエチルケトンの吸収

製造された注型品より得られる秤量したクーポン(1.5インチ×0.5インチ×0.125インチ; 3.81cm×1.27cm×0.3175cm)をメチルエチルケトンに浸した。室温で8時間浸した後、クーポンをメチルエチルケトンから取り出し、拭きとって乾燥し、ついで、再秤量した。ついで、この暴露後に観測される重量増加よりメチルエチルケトンの吸収を計算する。

#### 実施例 5 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

##### A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、攪拌する2リットルの樹脂反応がまで150℃に加熱した:

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル-135.75g-( $EEW=178.08$ ; 0.762エポキシド当量)、
2. 3.6官能性フェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂-39.64g(-OH当量=104.0; 0.381フェノール当量)。

150℃に加熱後、34.50gの4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン(-OH当量=113.145; 0.305-OH当量)を加える。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解した後(添加後10分)、樹脂の温度を160℃に上昇させ、3.28gのスルファニルアミド(アミン水素当量=43.0525; 0.076アミン水素当量)を加える。スルファニル

アミドが溶解した後(添加後ほぼ10分後)、樹脂を140℃まで冷却し、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量

%メタノール溶液 1.60 ミリリットル (0.00185 mol; エポキシド基当たり 0.00199 mol の触媒) を加え、得られた混合物を 1 分間攪拌する。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B 段階よりメタノールを除去する。

#### B. B 段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生 of 証拠はないが、メタノールを除去した後、上記 A で製造した B 段階樹脂を 5.5 インチ × 5.0 インチ × 0.25 インチの 150℃ に予熱したガラス型に注ぐ。ついで、オープン温度を 135℃ まで低下させ、樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、135℃ で 4 時間、150℃ で 1 時間、175℃ で 1 時間および 200℃ で 2 時間である。得られた注型品は、室温まで冷却され、型より取り出される。この注型品より、破壊機構を決定するために、ダブルノッチ 4 点曲げ標品 (double-notch four-point bend specimens) を製造した。ダブルノッチ 4 点曲げ技術は、H. -J. Sue and A. F. Yee により、“Study of fracture mechanisms of multiphase polymers using the double-notch four-point bending method”, Journal of Material Science, volume 28(1993) に記載されている。この技術に対する原理は、以下の通りである：ノッチングカッター [notching cutter (半径 250 ミクロン)] を用いて、2 つのほぼ同一の切れ目をカットし、続いて、液体窒素冷却レーザーブレードタッピング (nitrogen chilled razor blade tapping) により、鋭い切れ目を長方形ビームの同エッジにくさび形に開く (5 インチ × 0.5 インチ × 0.25 インチ; 12.7 cm × 1.27 cm × 0.635 cm)。ついで、このビームを引っ張り側に位置決めされた切れ目に 4 点曲げジオメトリ (four-point bending geometry) で負荷する。シンテック (Sintech) 2 スクリュー駆動機械試験機を用いて、2 つの内部負荷点間のビーム部分を一定の曲げモーメントに賦す。かくして、2 つの切れ目はほぼ同一の応力を経験する。負荷を加えるにつれ (試験機のクロスヘッド速度 = 1 分当たり 0.2 インチ, 5.08 cm)、切れ目先端の前方に、プラスチックゾー

ンが形成される。2 つの切れ目は正確には同一でないので、1 つの切れ目は、不安定に伝播し、他の切れ目の後方にその先端でほぼ臨界的に発現される加工ゾー

ンを残す。この切れ目が抑制されるので、切れ目先端加工における事象は抹消されず、試験することができる。走査電子顕微鏡で見る時、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化される樹脂組成物によって生ずる破壊表面は、高い靱性と延性を示唆する粗い巻きひげ様(tendrill-like)の外観を示す。対照的に、従来のエポキシ樹脂、例えば、比較例Aにおいて製造されたものは、平滑で、ガラス状の特徴のない表面を示す。切れ目先端損傷ゾーンの薄片を作り、ついで、鏡検法を適用すると、切れ目先端およびその跡で生ずる破壊機構を精査することができる。加速電圧100kVで操作されるJEOL 2000FX ATEM透過電子顕微鏡を用いて切れ目先端の損傷ゾーンを調べる際、延伸されたポリマーの架橋領域は、切れ目内に観測され、切れ目にセグメント外観を与える。この観測は、この硬化される組成物についての靱性が広がる切れ目先端の周りに発生するプラスチックの高度の延伸によることを示唆する。光学顕微鏡によってなされる観測は、切れ目の周囲の損傷ゾーンがその他の靱性エポキシ樹脂システム、例えば、ゴム改質エポキシ樹脂システムに観測される損傷ゾーン（損傷ゾーン=ほぼ300ミクロン）に比較して、高度に緊密（ほぼ30ミクロン）であることである。

比較実験 B 非遅延性硬化触媒を使用する4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化可能なエポキシ樹脂組成物の製造

#### B段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル34.63g (E E W=179.337; 0.193エポキシド当量)を160℃に予熱した強制空気対流オーブン中に入れる。この樹脂を160℃に加熱した後、8.74gの4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン(-OH当量=113.145; 0.077-OH当量)を加え、混合物の周期的な攪拌(3~4分ごと)を開始する。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解

した後（樹脂に添加後 25 分）、4.99 g のスルファニルアミド（アミン水素当量 = 43.0525 ; 0.116 アミン水素当量）を加え、周期的な攪拌を継続する。スルファニルアミドが溶解した後（樹脂に添加後 9 分）、樹脂を 120℃まで冷却する。樹脂を 120℃まで冷却後（スルファニルアミドの樹脂への添加後 16 分）、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムアセテート・酢酸錯体（378.0 分子量）の 70.9 重量%メタノール溶液 0.22 ミリリットル（0.000412 mol ; エポキシド基当たり 0.00199 mol の触媒）を加え、得られた混合物を 1 分間継続して攪拌する。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B 段階樹脂よりメタノールを除去する。メタノールを除去した後、B 段階樹脂を室温まで冷却する。この硬化可能な B 段階樹脂組成物に対する示差走査熱量（DSC）分析および粘度のデータを表 II に示す。

実施例 6 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

A. B 段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル 52.91 g（EEW = 178.137 ; 0.297 エポキシド当量）を 160℃に予熱した強制空気対流オーブン中に入れる。この樹脂を 160℃に加熱した後、6.72 g の 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン（-OH 当量 = 113.145 ; 0.059 -OH 当量）を加え、混合物の周期的な攪拌（3~4 分ごと）を開始する。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解した後（樹脂に添加後 9 分）、10.23 g のスルファニルアミド（アミン水素当量 = 43.0525 ; 0.238 アミン水素当量）を加え、周期的な攪拌を継続する。スルファニルアミドが溶解した後（樹脂に添加後 12 分）、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムフルオロボレート（422.5 分子量）の 40 重量%メタノール溶液 0.625 ミリリットル（0.000722 mol ; エポキシド基当たり 0.00199 mol の触媒）を加え、得られた混合物を 1 分間継続して攪

拌する。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B 段階樹脂

よりメタノールを除去する。

#### B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生 of 証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.0インチ×7.0インチ×0.125インチ(17.78 cm×17.78 cm×0.3175 cm)の150℃に予熱したガラス型に注ぐ。樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で4時間である。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表IIIに報告する性質を有する。

#### 実施例 7 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン of ジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

##### A. B段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン of ジグリシジルエーテル52.91 g (EEW=178.137; 0.297エポキシド当量)を160℃に予熱した強制空気対流オーブン中に入れる。この樹脂を160℃に加熱した後、6.72 g of 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン (-OH当量=113.145; 0.059-OH当量)を加え、混合物 of 周期的な攪拌(3~4分ごと)を開始する。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解した後(樹脂に添加後23分)、10.23 g of スルファニルアミド(アミン水素当量=43.0525; 0.38アミン水素当量)を加え、周期的な攪拌を継続する。スルファニルアミドが溶解した後(樹脂に添加後12分)、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量) of 40重量%メタノール溶液0.84ミリリットル(0.000971 mol; エポキシド基当たり0.00199 mol of 触媒)を加え、得られた混合物を1分間継続して攪拌する。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去する。

##### B. B段階樹脂の硬化

上記Aで製造したB段階樹脂を7.5インチ×7.0インチ×0.125インチ(19.05cm×17.78cm×0.3175cm)の160℃に予熱したガラス型に注ぐ。ついで、オープン温度を120℃に低下させ、樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、120℃で4時間、140℃で1時間、160℃で1時間、180℃で1時間および200℃で4時間である。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表IIIに報告する性質を有する。

実施例 8 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

A. B段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル55.61g (EEW=178.137; 0.312エポキシド当量)を160℃に予熱した強制空気対流オープン中に入れる。この樹脂を160℃に加熱した後、14.13gの4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン(-OH当量=113.145; 0.125-OH当量)を加え、混合物の周期的な攪拌(3~4分ごと)を開始する。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解した後(樹脂に添加後20分)、8.064gのスルファニルアミド(アミン水素当量=43.0525; 0.187アミン水素当量)を加え、周期的な攪拌を継続する。スルファニルアミドが溶解した後(樹脂に添加後9分)、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液0.650ミリリットル(0.000751mol; エポキシド基当たり0.00197molの触媒)を加え、得られた混合物を1分間継続して攪拌する。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去する。

B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.0インチ×7.0インチ×0.125インチ(17.78



cm×17.78cm×0.3175cm)の150℃に予熱したガラス型に注ぐ。この硬化可能な組成物に対する示差走査熱量分析および粘度のデータを表I Iに示す。樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で4時間である。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表I I Iに報告する性質を有する。

表 I I

成分および結果	比較実験 B *	実施例 8
組成物に使用されるエポキシ当量 に対する-OHの当量	0.4	0.4
組成物に使用されるエポキシ当量 当たりのスルファニルアミド-NH の当量	0.6	0.6
触媒	テトラ-n-ブチルホスホニウムアセテート・酢酸錯体	テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート
組成物に使用されるエポキシ当量 当たりの触媒の当量	0.002	0.002
示差走査熱量分析 <sup>1</sup> ：		
硬化発熱の開始，℃	107	183
硬化発熱のピーク，℃	168	203
硬化発熱のエネルギー ジュール/g	202	204

表 I I ( 続 き )

成分および結果	比較実験 B *	実施例 8
粘度データ		
加熱の際に得られる最小粘度		
センチポアズ,	120℃で1,180	172℃で190
Pa・s	120℃で1.180	172℃で0.190
120℃における粘度		
センチポアズ,	1,180	460
Pa・s	1.180	0.460
5分後の120℃における粘度		
センチポアズ,	3,040	486
Pa・s	3.040	0.486
10分後の120℃における粘度,		
センチポアズ,	17,770	561
Pa・s	17.770	0.561
15分後の120℃における粘度,		
センチポアズ,	208,640	647
Pa・s	208.640	0.647

\* 本発明の実施例ではない

1 示差走査熱量法は、窒素雰囲気下10℃/分で行った。

実施例 9 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

A. B段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル55.37g (EEW=178.137; 0.311エポキシド当量) を160℃に

予熱した強制空気対流オープン中に入れた。この樹脂を160℃に加熱した後、14.07gの4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン(−OH当量=113.145; 0.124−OH当量)を加え、混合物の周期的な攪拌(3〜4分ごと)を開始した。4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解した後(樹脂に添加後25分)、8.03gのスルファニルアミド(アミン水素当量=43.0525; 0.187アミン水素当量)を加え、周期的な攪拌を継続した。スルファニルアミドが溶解した後(樹脂に添加後10分)、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液0.65ミリリットル(0.000751mol; エポキシド基当たり0.00198molの触媒)を加え、得られた混合物を1分間継続して攪拌した。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去した。

#### B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を7.0インチ×7.0インチ×0.125インチ(17.78cm×17.78cm×0.3175cm)の160℃に予熱したガラス型に注いだ。ついで、オープン温度を120℃に低下させ、樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、120℃で4時間、140℃で1時間、160℃で1時間、180℃で1時間および200℃で4時間であった。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出される。得られる硬化生成物は、表IIIに報告する性質を有する。

#### 比較実験 C 非遅延性硬化触媒を使用する4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチ

#### ルスチルベンジグリシジルエーテルと4,4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

比較実験Bの方法を使用して、B段階樹脂を製造した。B段階樹脂の硬化は、以下のように完了させた：

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、B段階樹脂を

7.0インチ×7.0インチ×0.125インチ(17.78cm×17.78cm×0.3175cm)の150℃に予熱したガラス型に注いだ。樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、150℃で4時間、175℃で1時間および200℃で4時間であった。この硬化スケジュールを使用して得られた注型品は、室温まで冷却され、評価のために型より取り出された。得られる硬化生成物は、表IIIに報告する性質を有する。

表III

成分および結果	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較実験 C	実施例 9
組成物に使用される エポキシ当量当たり のフェノール性-OHの当量	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
組成物に使用される エポキシ当量当たり のスルファニルアミ ドの-NH当量	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
初期硬化温度℃	150	120	150	150	120
注型品の外観	半透明	不透明	半透明	半透明	不透明
硬化される組成物の 形態学、交差偏光鏡 検法(70倍)	複屈折； 液晶組織 が観測さ れる；分 散された 結晶は観 測されず	複屈折； 液晶組織 ≤15ミク ロン範囲 が観測さ れる；分 散された 結晶は観 測されず	複屈折 液晶組織 が観測さ れる；分 散された 結晶は観 測されず	低レベル の複屈折； 液晶組織 なし；少 量の分散さ れた結晶	複屈折； 液晶組織 ≤5ミク ロン範囲 が観測さ れる；分 散された 結晶は観 測されず

表 I I I ( 続 き )

成分および結果	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較実験 C	実施例 9
破壊靱性, (G <sub>ic</sub> ), ジュール/㎡	444	942	635	430	915
曲げ強さ, (ASTM法D 790)psi	12,990	13,635	11,565	12,556	12,055
kpa	89,563	94,010	79,738	86,561	83,116
曲げモジュラス (ASTM法D 790)psi	426,000	417,000	379,000	378,000	386,000
kPa	2,937,166	2,875,114	2,613,113	2,606,218	2,661,376
ガラス転移温度, °C (動的機械的分析)	>237	204	199	201	196

実施例 10 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジル  
エーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを  
含有する硬化されるエポキシ樹脂組成物の製造

#### A. B段階樹脂の製造

4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル 10  
0.36 g (E E W = 176.6 ; 0.568 エポキシド当量) を 160°C に予  
熱した強制空気対流オーブン中に入れた。この樹脂を 160°C に加熱した後、2  
5.72 g の 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベン (-OH 当量 = 1  
13.145 ; 0.227 -OH 当量) を加え、混合物の周期的な攪拌 (3 ~ 4  
分ごと) を開始した。4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンが溶解し  
た後 (樹脂に添加後 26 分)、14.68 g のスルファニルアミド (アミン水素  
当量 = 43.0525 ; 0.341 アミン水素当量) を加え、周期的な攪拌を継  
続した。スルファニルアミドが溶解した後 (樹脂に添加後 14 分)、テトラ-*n*-  
ブチルホスホニウムフルオロボレート (422.5 分子量) の 40 重量%メタ  
ノール溶液 1.19 ミリリットル (0.001375 mol ; エポキシド基当たり

0.00198 molの触媒)を加え、得られた混合物を1分間継続して攪拌した。ついで、ガラス鐘を使用して、減圧を印加することにより、B段階樹脂よりメタノールを除去した。

#### B. B段階樹脂の硬化

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を5.5インチ×5.0インチ×0.25インチ(13.97 cm×12.7 cm×0.635 cm)の160℃に予熱したガラス型に注いだ。ついで、オープン温度を120℃に低下させ、樹脂を硬化させるために使用されるスケジュールは、120℃で4時間、140℃で1時間、160℃で1時間、180℃で1時間および200℃で4時間であった。得られた注型品は、室温まで冷却され、型から取り出した。破壊機構を決定するために、この注型品より、ダブルノッチ4点曲げ標品を作成した。ダブルノッチ4点曲げ技術は、H.-J. Sue and A. F. Yeeにより“Study of fracture mechanisms of multiphase polymers

using the double-notch four-point bending method”, Journal of Material Science, volume 28, (1993)に記載されている。この技術についての原理は、以下の通りであった。ノッチングカッター(半径250ミクロン)を使用して、2つのほぼ同一の切れ目を入れ、続いて、液体窒素冷却レーザーブレイドタッピングにより、鋭い切れ目にクサビを打ち込んで長方形ビーム(5インチ×0.5インチ×0.25インチ; 12.7 cm×1.27 cm×0.635 cm)の同エッジに開く。このビームは、ついで、引っ張り側に位置決めされた切れ目に4点曲げジオメトリーで負荷した。2つの内部負荷点間のビームの部分は、シンテック2スクリー駆動機械試験機を使用して、一定の曲げモーメントに賦された。かくして、2つの切れ目は、ほぼ同一の応力を経験する。負荷が加えられると[試験機のクロスヘッド速度=0.2インチ(0.508 cm/分)]、切れ目先端の前方にプラスチックゾーンが形成される。2つの切れ目は、正確には同一ではないので、1つの切れ目は、不安定に伝播し、他の切れ目の後方に、その先端でほぼ臨界的に発現された加工ゾーンを残す。この切れ目が抑制されるので、切れ目先端

加工における事象は抹消されず、試験することができる。走査電子顕微鏡で見る時、4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルと4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンとを含有する硬化される樹脂組成物によって生ずる破壊表面は、高い靱性と延性とを目安とする粗い巻きひげ様(tendrill-like)の外観を示す。対照的に、従来のエポキシ樹脂、例えば、比較例Aにおいて製造されたものは、平滑で、ガラス状の特徴のない表面を示す。切れ目先端損傷ゾーンの薄片を作り、ついで、鏡検法を適用すると、切れ目先端およびその跡で生ずる破壊機構を精査することができる。加速電圧100kVで操作されるJEOL 2000FX ATEM透過電子顕微鏡を用いて、切れ目先端の損傷ゾーンを調べる際、切れ目内にポリマーのセグメントおよび架橋領域を含有するピアファーケイテッド(birfurcated)高分岐切れ目が観測された。透過電子顕微鏡によってなされたもう1つの観測は、硬化される組成部中に存在する球形液晶が切れ目の後の細長い液晶範囲に歪められたことであった。このタイプの挙動は、転位または配向の強化を示唆すると考えられる。

#### 実施例 11 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテルを含有するガラスラミネートの製造

##### A. B段階樹脂の製造

以下の成分を合わせ、攪拌2リットル樹脂反応がま中で150℃に加熱した：

1. 4, 4'-ジヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチルベンジグリシジルエーテル-160.23g (EEW=179.337; 0.893エポキシ当量)
2. テトラブプロモビスフェノールA-49.06g (-OH当量=272.0; 0.180フェノール当量)。

150℃に加熱後、30.70gのスルファニルアミド(アミン水素当量=43.0525; 0.713アミン水素当量)を加えた。スルファニルアミドが溶解した後(添加後ほぼ8分)、テトラ-n-ブチルホスホニウムフルオロボレート(422.5分子量)の40重量%メタノール溶液1.70ミリリットル(0.001964mol; エポキシ基当たり0.00198molの触媒)を加え、得られた混合物を1分間攪拌した。ついで、樹脂反応がまに減圧を印加することに

より、B段階樹脂よりメタノールを除去した。

#### B. B段階樹脂を使用する硬化されるガラスラミネートの製造

目に見えるガス発生の証拠はないが、メタノールを除去した後、上記Aで製造したB段階樹脂を室温（ほぼ23℃）である型板に注いだ。ついで、ガラス生地より製造した270gの9層のプレフォームを樹脂の頂部に適用した。使用したガラス生地は、BGF Industries, Inc.より入手され、それぞれ、スタイルおよび仕上げについて7628および1621の名称を有した。ついで、樹脂の周りに密閉型を構築し、型板にポリイミド(ICI Filmsによって市販されているUPILEX<sup>TM</sup>)の0.004インチ厚さのフィルムで覆われたスチールピクチャーフレーム(steel picture frame) [15.25インチID×15.25インチID×0.25インチ(38.735cm×38.735cm×0.635cm)]をボルトで締め付けた。ついで、この型を機械プレスに入れ、そこで、減圧ポンプを使用して、型に十分な減圧を印加した。ついで、18.5分間かけて、プレスを120℃に加熱した。温度を120℃に11.7分間保持した後、機械プレスを使用して、20

0ポンド／平方インチの圧力を型に加えた。この圧力を加えた後、ラミネートに対して使用した硬化スケジュールは、120℃で5時間、140℃で1時間、160℃で1時間、180℃で1時間および200℃で4時間であった。200℃で4時間後、型を室温まで冷却し、ラミネート(15.25インチ×15.25インチ×0.064インチ)を取り出した。ラミネートについての性質は、以下の通りである。

1. 示差走査熱量法によるガラス転移温度=180℃；
2. UL-94試験における燃焼時間(5標品／10燃焼)=55.7秒；
3. 室温で30分間浸した後の塩化メチレン吸収=0.04重量%；
4. オートクレーブ条件250°Fおよび15psi(103.421kPa)に2時間暴露し、続いて、550°Fで20秒はんだ浸漬した(solder dip)10個の2インチ×3インチ(5.08cm×7.62cm)の試料についてふくれは観測されなかった。



5. 室温誘電特性は、表 I V に示す。

表 I V

実施例 1 1 で製造されたラミネートについての室温誘電特性

周波数, KHz	誘電率	誘電正接
1.00	5.243	0.01125
2.00	5.215	0.01269
5.00	5.173	0.01474
10.00	5.137	0.01612
20.00	5.098	0.01721
50.00	5.044	0.01808
100.00	5.002	0.01848

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No  
 PCT/US 95/01791

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 G02F1/35 C08G59/18 C08G59/68		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G02F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,O 328 020 (DOW) 16 August 1989 see page 31, line 39; claims	1-9
Y	see page 31, line 39; claims ---	3-9
X	EP,A,O 430 143 (DOW) 5 June 1991 see page 8, line 2 - line 19; claims	1,2
Y	see page 8, line 2 - line 19; claims ---	3-9
A	EP,A,O 473 935 (DOW) 11 March 1992 see claims ---	1
A	US,A,4 717 674 (CHONG S.P. SUNG) 5 January 1988 see claims -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  22 June 1995		Date of mailing of the international search report  28. 06. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5811 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Deraedt, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 95/01791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0328020	16-08-89	US-A- 4925901	15-05-90
		AU-B- 650726	30-06-94
		AU-A- 1288492	28-05-92
		AU-A- 2968289	17-08-89
		EP-A- 0553887	04-08-93
		JP-A- 1308423	13-12-89
		US-A- 5134239	28-07-92
EP-A-0430143	05-06-91	CA-A- 2030903	28-05-91
		IL-A- 96469	30-05-94
		JP-A- 3177421	01-08-91
		US-A- 5279870	18-01-94
		US-A- 5273792	28-12-93
EP-A-0473935	11-03-92	JP-A- 4233934	21-08-92
		US-A- 5296570	22-03-94
		US-A- 5391651	21-02-95
		US-A- 5218062	08-06-93
		US-A- 5227452	13-07-93
US-A-4717674	05-01-88	US-A- 4885254	05-12-89

---

フロントページの続き

- (72) 発明者    バートラム, ジェームズ・エル  
                 アメリカ合衆国テキサス州77566, レイ  
                 ク・ジャクソン, サザン・オークス・ドラ  
                 イブ    115
- (72) 発明者    ウォーカー, ルイス・エル  
                 アメリカ合衆国テキサス州77531, クルー  
                 ト, バーバラ    246
- (72) 発明者    クレイ, ウィリアム・エイ  
                 アメリカ合衆国テキサス州77515, エンジ  
                 エルトン, トレイルライド    232